

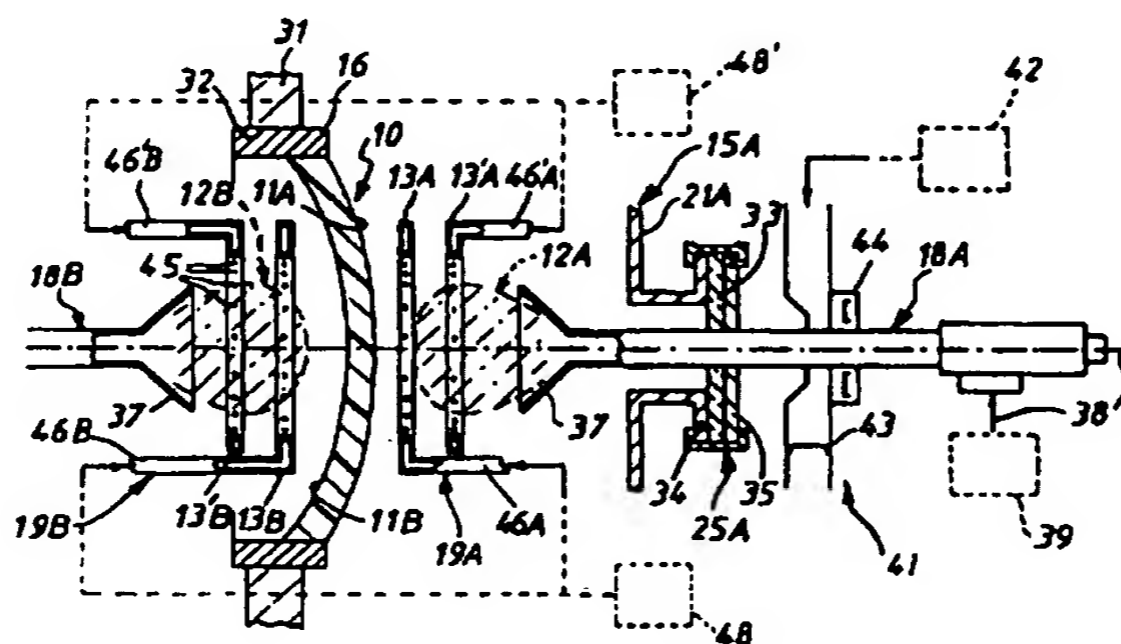


## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C23C 16/50, 16/44</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 96/27690</b> (43) Date de publication internationale: 12 septembre 1996 (12.09.96)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR96/00352</b></p> <p>(22) Date de dépôt international: <b>6 mars 1996 (06.03.96)</b></p> <p>(30) Données relatives à la priorité: <b>95/02617 7 mars 1995 (07.03.95) FR</b></p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): <b>ESSILOR INTERNATIONAL [FR/FR]; Compagnie Générale d'Optique, 147, rue de Paris, F-94220 Charenton-le-Pont (FR).</b></p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): <b>BOSMANS, Richard [FR/FR]; 9, allée de la Petite Plaine, F-94880 Noisieu (FR). CHEAIB, Mehdi [FR/FR]; 13, résidence Tournemire, F-91940 Les Ulis (FR).</b></p> <p>(74) Mandataire: <b>CABINET BONNET THIRION; 95, Boulevard Beaumarchais, F-75003 Paris (FR).</b></p>	<p>(81) Etats désignés: <b>JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PLASMA DEPOSITION ON A DOUBLE-SIDED SUBSTRATE

(54) Titre: PROCEDE ET APPAREIL POUR LE DEPOT ASSISTE PAR PLASMA SUR UN SUBSTRAT A DEUX FACES



## (57) Abstract

A method wherein at least one thin film may be deposited on a substrate (10) having two sides (11A, 11B) by means of a plasma interacting with a precursor fluid so that the reaction products of the plasma and the fluid form the desired deposit. Both sides (11A, 11B) of the substrate (10) may be processed simultaneously by using two different plasmas (12A, 12B) of which one acts on one of the sides (11A, 11B) of said substrate (10) while the other acts on the other side thereof. The method is particularly suitable for providing an anti-reflection coating on an ophthalmic lens made of organic material.

**(57) Abrégé**

Le procédé suivant l'invention est du genre suivant lequel, pour le dépôt d'au moins une couche mince sur un substrat (10) à deux faces (11A, 11B), on met en œuvre un plasma en coopération avec lequel intervient un fluide précurseur dont les produits de réaction avec le plasma donnent naissance au dépôt recherché. Suivant l'invention, pour un traitement simultané des deux faces (11A, 11B) du substrat (10), il est mis en œuvre deux plasmas (12A, 12B) distincts, l'un intervenant du côté d'une des faces (11A, 11B) de ce substrat (10), l'autre intervenant du côté de l'autre de celles-ci. Application, notamment, au traitement antireflet d'une lentille ophtalmique en matériau organique.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

# PROCEDE ET APPAREIL POUR LE DEPOT ASSISTE PAR PLASMA SUR UN SUBSTRAT A DEUX FACES

La présente invention concerne d'une manière générale  
5 le dépôt d'au moins une couche mince sur un substrat à deux  
faces lorsque, pour assister ce dépôt, il est mis en oeuvre,  
suivant une technique communément appelée PECVD (selon  
l'appellation anglaise "Plasma Enhanced Chemical Vapor  
Deposition"), un plasma créé par une décharge électrique dans  
10 un gaz à basse pression en coopération avec lequel  
interviennent un ou plusieurs fluides précurseurs dont les  
produits de réaction dans le plasma donnent naissance au dépôt  
recherché.

Elle vise plus particulièrement, mais non  
15 nécessairement exclusivement, le cas où le substrat à deux  
faces à traiter est une lentille ophtalmique destinée à être  
montée dans une quelconque monture de lunettes.

Les lentilles ophtalmiques sont de plus en plus  
fréquemment l'objet de divers traitements pour en améliorer les  
20 performances.

Par exemple, elles peuvent être l'objet d'un  
traitement antireflet et/ou d'un traitement antiultraviolet  
et/ou d'un traitement destiné à en faciliter le nettoyage, et,  
notamment lorsqu'il s'agit de lentilles ophtalmiques en  
25 matériau organique, elles peuvent également être l'objet d'un  
traitement antiabrasion ou antirayure.

Ces traitements impliquent toujours le dépôt d'au  
moins une couche mince sur l'une et l'autre des deux faces  
traitées.

30 S'agissant d'un traitement antireflet, une ou  
plusieurs couches minces sont nécessaires, et il s'agit en  
pratique de couches minérales, en oxyde de silicium, de  
tantale, de titane ou de zirconium par exemple, ou encore en  
fluorure de magnésium, dont le dépôt est à ce jour généralement  
35 réalisé par évaporation thermique sous vide.

S'agissant d'un traitement antiabrasion, qui implique le dépôt d'un vernis, en général un polysiloxane, il est le plus souvent procédé par voie liquide, par exemple au trempé ou par centrifugation.

5 Il a, par ailleurs, été déjà proposé d'appliquer dans ce cas aux lentilles ophtalmiques la technique PECVD déjà connue antérieurement pour d'autres produits.

Cette technique PECVD a notamment pour avantage de se satisfaire si désiré d'une assez grande diversité en ce qui  
10 concerne le produit susceptible d'être déposé.

Ainsi, dans la demande de brevet européen No 0 424 620, le substrat à traiter est immergé dans un plasma, en étant pour ce faire disposé entre deux électrodes propres à l'excitation de la décharge nécessaire, en l'espèce une  
15 décharge haute fréquence.

Cette disposition a pour avantage de permettre un traitement simultané des deux faces du substrat.

Mais elle présente des inconvénients, qui sont les suivants.

20 Tout d'abord, la présence d'électrodes peut conduire de manière intempestive à une certaine contamination des couches déposées.

En outre, les dispositions constructives nécessaires, liées notamment à la présence d'électrodes, se prêtent mal à  
25 un éventuel traitement continu en ligne ou à un traitement pièce par pièce, et, au contraire, elles conduisent quasi inévitablement à un traitement discontinu, par fournée, au détriment de la productivité.

De surcroît, le fait que le substrat soit immergé dans  
30 le plasma limite le choix du matériau pouvant constituer ce substrat.

En effet, la température des espèces gazeuses et le rayonnement ultraviolet qui sont généralement rencontrés au sein d'un milieu plasma sont susceptibles de détériorer le  
35 substrat, en particulier lorsque celui-ci est réalisé en matériau organique.

La présente invention a d'une manière générale pour objet une disposition qui, tout en permettant la mise en oeuvre de la technique PECVD, est avantageusement exempte de ces inconvénients.

5 De manière plus précise, elle a tout d'abord pour objet un procédé pour le dépôt d'au moins une couche mince sur un substrat à deux faces, du genre suivant lequel on met en oeuvre un plasma en coopération avec lequel intervient au moins un fluide précurseur dont les produits de réaction dans le  
10 plasma donnent naissance au dépôt recherché, ce procédé étant d'une manière générale caractérisé en ce que, pour un traitement simultané des deux faces du substrat, on met en oeuvre deux plasmas distincts, l'un intervenant du côté d'une desdites faces, l'autre intervenant du côté de l'autre de  
15 celles-ci ; elle a encore pour objet un réacteur propre à la mise en oeuvre de ce procédé.

Ainsi, suivant l'invention, il est mis en oeuvre deux plasmas distincts, à raison d'un par face du substrat à traiter, et, en pratique, il s'agit de deux plasmas dont les  
20 paramètres de mise en oeuvre peuvent être avantageusement, mais non nécessairement, identiques.

De façon préférentielle, mais non nécessairement obligatoirement, les décharges électriques correspondantes sont excitées à des fréquences micro-ondes.

25 Il est en effet connu que la densité électronique dans une décharge excitée à une telle fréquence micro-ondes est largement supérieure à celle d'une décharge excitée à d'autres fréquences.

Cette densité électronique est typiquement de l'ordre  
30 de  $10^{12}$  électrons/cm<sup>3</sup> pour une fréquence micro-ondes, contre, par exemple,  $10^9$  à  $10^{10}$  électrons/cm<sup>3</sup> pour une radiofréquence.

Cette caractéristique confère avantageusement aux décharges excitées à des fréquences micro-ondes une plus grande efficacité de dissociation du gaz et des fluides précurseurs,  
35 et, par là-même, une plus grande vitesse de dépôt possible.

De plus, un tel mode d'excitation ne nécessitant aucune électrode pour sa mise en oeuvre, tout risque de

contamination se trouve ainsi évité.

Enfin, par une mise en oeuvre du type dit en "post-décharge", le substrat à traiter peut avantageusement être maintenu en dehors du milieu plasma, à une distance de ce dernier qui peut être ajustée, ce qui permet de limiter la température et l'intensité du rayonnement ultraviolet auxquelles il est soumis, et ce qui permet donc d'envisager l'application de l'invention à un quelconque substrat en matière organique, avec un risque de détérioration de celui-ci notablement réduit.

Pour minimiser encore un tel risque de détérioration, les plasmas mis en oeuvre interviennent préférentiellement en mode pulsé.

Un tel mode d'intervention, qui peut aisément être mis en oeuvre dans le cas de décharges excitées à des fréquences micro-ondes, permet avantageusement d'entretenir une efficacité de réaction chimique élevée, tout en alimentant ces décharges avec une puissance électrique réduite, et cette dernière ne génère en conséquence qu'une élévation de température également réduite.

Quoi qu'il en soit, lorsque les plasmas sont identiques, le dépôt obtenu se fait avantageusement dans les mêmes conditions sur l'une et l'autre des deux faces du substrat.

Mais, les plasmas étant distincts, il est avantageusement possible, en variante, de contrôler indépendamment l'un de l'autre les dépôts respectifs sur les deux faces.

Enfin, un processus continu de traitement en ligne ou pièce par pièce est avantageusement envisageable.

Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront d'ailleurs de la description qui va suivre, à titre d'exemple, en référence aux dessins schématiques annexés sur lesquels :

la figure 1 est, avec une coupe locale, une vue de face d'un réacteur propre à la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention ;

la figure 2 est une vue de dessus de ce réacteur, suivant la flèche II de la figure 1 ;

la figure 3 en est, à échelle supérieure, une vue partielle en coupe axiale, suivant la ligne III-III de la figure 1.

Tel qu'illustré sur ces figures, et plus particulièrement sur la figure 3, il s'agit, globalement, du traitement d'un substrat 10 présentant essentiellement deux faces, telles que, par exemple, une face avant 11A et une face arrière 11B.

Dans la forme de réalisation représentée, ce substrat 10 est une lentille ophtalmique.

Il se présente donc sous la forme d'un palet.

En pratique, dans la forme de réalisation représentée, sa face avant 11A est convexe, et sa face arrière 11B concave.

Le substrat 10 ainsi constitué est par exemple en matériau organique.

Le traitement à appliquer à ce substrat 10 implique le dépôt d'au moins une quelconque couche mince sur l'une et l'autre des deux faces 11A, 11B de celui-ci.

De manière connue en soi, il est mis en oeuvre, pour ce faire, un plasma, en coopération avec lequel intervient au moins un fluide précurseur dont les produits de réaction dans le plasma donnent naissance au dépôt recherché.

Suivant l'invention, pour un traitement simultané des deux faces 11A, 11B du substrat 10, il est mis en oeuvre, tel que schématisé en traits interrompus sur la figure 3, deux plasmas 12A, 12B distincts, l'un intervenant du côté de l'une de ces faces 11A, 11B, en l'espèce la face avant 11A, et l'autre intervenant du côté de l'autre de celles-ci, en l'espèce la face arrière 11B.

En pratique, ces plasmas 12A, 12B peuvent être identiques.

Autrement dit, ils comportent alors les mêmes composants, et relèvent d'un même processus de formation.

Par exemple, parmi leurs composants interviennent, notamment, et de manière usuelle, les gaz suivants : Ar, O<sub>2</sub>,

$N_2$ ,  $N_2O$ ,  $NH_3$  .... etc.

Par exemple, également, et préférentiellement, les décharges électriques donnant naissance à ces plasmas 12A, 12B sont excitées à des fréquences micro-ondes.

5        Suivant des dispositions qui, bien connues par elles-mêmes, ne seront pas décrites ici, les plasmas 12A, 12B ainsi constitués interviennent préférentiellement en mode pulsé.

Préférentiellement, également, leur mise en oeuvre est du type dit en "post-décharge".

10       Autrement dit, et tel que schématisé en traits interrompus sur la figure 3, il est fait en sorte que le substrat 10 à traiter soit maintenu en dehors du milieu plasma, chacun des plasmas 12A, 12B s'arrêtant à distance de lui.

De manière connue en soi, le fluide précurseur à  
15 mettre corollairement en oeuvre est un gaz.

Par exemple, lorsque le produit à déposer est un oxyde de silicium ( $SiO_2$ ), un nitrure de silicium ( $Si_3 N_4$ ), ou un oxynitrure de silicium ( $Si_x O_y N_z$ ), le fluide précurseur correspondant peut être du silane, ou du hexaméthylidisiloxane.

20       Lorsque le produit à déposer est un oxyde de titane ( $TiO_2$ ), le fluide précurseur peut par exemple être un produit organométallique, tel que du tétra-iso-propyl titanate.

Il peut également, dans ce cas, être du tétrachlorure de titane.

25       Quoi qu'il en soit, pour l'intervention d'un tel fluide précurseur, il est mis en oeuvre, suivant l'invention, et tel que décrit plus en détail ultérieurement, au moins un anneau, qui, établi à distance du substrat, globalement parallèlement à celui-ci, est propre à la diffusion de ce  
30 fluide précurseur.

Dans la forme de réalisation représentée, il est ainsi mis en oeuvre, parallèlement l'un à l'autre, et à distance l'un de l'autre, pour chacune des deux faces 11A, 11B du substrat 10, deux anneaux 13A, 13'A, 13B, 13'B, qui, propres à une telle  
35 diffusion, correspondent chacun respectivement à deux fluides précurseurs distincts.

Ces deux fluides précurseurs peuvent intervenir

isolément ou concurremment.

D'une manière plus générale, le nombre de fluides précurseurs ainsi susceptibles d'intervenir peut être supérieur à deux.

5 Il est alors mis en oeuvre parallèlement les uns aux autres, un nombre d'anneaux 13A, 13'A ..., 13B, 13'B ... supérieur à deux.

De manière plus précise, il est mis en oeuvre, suivant l'invention, pour le traitement recherché du substrat 10, c'est-à-dire pour le dépôt d'au moins une couche mince sur celui-ci, un réacteur 14 comportant une enceinte de traitement 15 formée de deux demi-enceintes 15A, 15B, chacune en forme de cloche, qui, alignées suivant un axe A commun, tel que schématisé par un trait interrompu sur les figures, sont 15 ouvertes l'une vers l'autre et sont susceptibles d'être accolées de manière étanche l'une à l'autre par leur débouché, avec, à leur interface, un porte-substrat 16.

Dans la forme de réalisation représentée, l'axe A est horizontal.

20 L'une, au moins, des deux demi-enceintes 15A, 15B, en l'espèce la demi-enceinte 15B, est mobile, pour donner accès au porte-substrat 16, et, pour chacune d'elles, il est prévu, d'une part, un dispositif d'injection 18A, 18B, pour l'intervention du plasma 12A, 12B correspondant, et, d'autre 25 part, pour la diffusion du ou des fluides précurseurs, un dispositif de diffusion 19A, 19B, comportant, comme précédemment indiqué, au moins un, et, en pratique, au moins deux anneaux 13A, 13'A, 13B, 13'B.

Dans la forme de réalisation représentée, les deux 30 demi-enceintes 15A, 15B sont globalement identiques l'une à l'autre.

Elles sont chacune formées d'une paroi latérale cylindrique 20A, 20B, de section transversale circulaire, et d'une paroi transversale de fond 21A, 21B.

35 A leur débouché, la paroi latérale cylindrique 20A, 20B présente une bride 22A, 22B, pour leur solidarisation l'une à l'autre.

Sur la paroi latérale cylindrique 20A, 20B interviennent un certain nombre de piquages, et, notamment, au moins un piquage 23A, 23B propre à l'intervention d'un groupe de pompage 24 schématisé en traits interrompus sur la figure 1.

5 Sur la paroi transversale de fond 21A, 21B interviennent, par ailleurs, d'une part, un piquage central 25A, 25B, pour l'intervention du dispositif d'injection 18A, 18B, et, d'autre part, des piquages latéraux 26A, 26'A, 26B, 26'B, pour la desserte du dispositif de diffusion 19A, 19B.

10 Globalement, cette enceinte de traitement 15 est portée par un plancher 29, formant bâti.

La demi-enceinte 15A est fixe sur ce plancher 29.

La demi-enceinte 15B y est montée mobile sur des rails 30 parallèles à l'axe A suivant lequel elle est alignée avec  
15 la demi-enceinte 15A fixe.

Globalement, la demi-enceinte 15B est ainsi montée mobile entre une position avancée, pour laquelle elle est aboutée à la demi-enceinte 15A fixe, tel que représenté en trait continu sur la figure 2, et une position reculée, pour  
20 laquelle, au contraire, et tel que schématisé en traits interrompus sur la figure 2, elle est écartée de cette demi-enceinte 15A fixe.

Dans la forme de réalisation représentée, le porte-substrat 16 est porté par un écran d'isolation 31 inséré  
25 de manière étanche entre les deux demi-enceintes 15A, 15B, entre les brides 22A, 22B de celles-ci, cet écran d'isolation 31 présentant, dans sa zone centrale, une ouverture 32 à la faveur de laquelle intervient le porte-substrat 16.

Par exemple, et tel que représenté, ce porte-substrat  
30 16 est simplement constitué d'une bague, qui, formant bague d'adaptation entre l'écran d'isolation 31 et le substrat 10, est engagée, à frottement doux, dans l'ouverture 32 de l'écran d'isolation 31, et dans laquelle est engagé, à frottement doux, le substrat 10.

35 Lorsque, comme en l'espèce, l'axe A commun à l'ensemble est horizontal, le porte-substrat 16 s'étend verticalement, et il en est donc de même du substrat 10 à

traiter, ce qui permet avantageusement de minimiser un éventuel problème de poussières dans le réacteur 14.

Dans la forme de réalisation représentée, le dispositif d'injection 18A, 18B est, pour chaque demi-enceinte  
5 15A, 15B, formé par un tube disposé axialement, suivant l'axe A.

Il s'agit, en pratique, d'un tube de quartz, qui traverse, axialement, à étanchéité, le piquage central 25A, 25B correspondant.

10 Par exemple, et tel que représenté sur la figure 3 pour le dispositif d'injection 18A, le tube de quartz correspondant est, pour ce faire, porté par une plaque de quartz 33, qui en est dûment solidaire, et qui, intervenant transversalement entre ses extrémités, est insérée entre la  
15 bride 34 du piquage central 25A et une contre-bride 35 dûment solidarisée à cette bride 34.

A son extrémité interne, le tube de quartz constituant un dispositif d'injection 18A, 18B est équipé d'un divergent 37, lui-même en quartz.

20 A son extrémité externe, est piquée, latéralement, une arrivée de gaz 38, en provenance d'un ensemble d'injection 39 propre à délivrer les gaz nécessaires.

Quoi qu'il en soit, à l'extérieur de chaque demi-enceinte 15A, 15B, le tube de quartz constituant un  
25 dispositif d'injection 18A, 18B est entouré d'un excitateur 41, qui, tel que schématisé en traits interrompus sur la figure 3, est dûment desservi par une source d'excitation 42.

Préférentiellement, cette source d'excitation 42 est un générateur d'énergie micro-ondes.

30 Elle est par exemple du type à magnétron.

Dans la forme de réalisation schématisée à la figure 3, l'excitateur 41, de type "surfaguide", connu en soi, a un court-circuit 43 pour permettre un réglage de la phase du champ électromagnétique et une optimisation du transfert de l'énergie  
35 micro-ondes dans le plasma 12A, 12B.

Il s'agit en outre d'un excitateur dissymétrique, équipé, à son dos, d'un court-circuit mobile 44, pour favoriser

l'extension du plasma 12A, 12B du côté de la demi-enceinte 15A, 15B.

Un tel excitateur 41 étant bien connu par lui-même, et ne relevant pas en propre de la présente invention, il ne sera  
5 pas décrit plus en détail ici.

On pourra par exemple se reporter à son sujet à la description qui en est faite dans le brevet français No 74 36378 ou dans le brevet français No 75 33425.

Les dispositions qui précèdent sont identiques pour  
10 l'une et l'autre des deux demi-enceintes 15A, 15B.

C'est la raison pour laquelle elles n'ont été représentées sur la figure 3 que pour la seule demi-enceinte 15A.

Les anneaux 13A, 13'A, 13B, 13'B constituant par  
15 ailleurs les dispositifs de diffusion 19A, 19B sont, en pratique, des anneaux creux, par exemple de section transversale quadrangulaire ou circulaire, qui, présentant de place en place des perçages 45, par exemple sur leur contour intérieur, ont leur volume intérieur raccordé à une  
20 canalisation d'alimentation 46A, 46'A, 46B, 46'B traversant à étanchéité les piquages latéraux 26A, 26'A, 26B, 26'B correspondants.

Tel que schématisé en traits interrompus sur la figure 3, pour l'intervention de l'un et/ou de l'autre de deux fluides  
25 précurseurs, les canalisations d'alimentation 46A, 46B sont reliées à un même ensemble d'injection de fluide précurseur 48 correspondant à un premier de ces fluides précurseurs, et, parallèlement, les canalisations d'alimentation 46'A, 46'B sont elles-mêmes reliées à un même ensemble d'injection de fluide  
30 précurseur 48' correspondant au deuxième de ceux-ci.

Globalement, les deux anneaux 13A, 13'A, 13B, 13'B d'un dispositif de diffusion 19A, 19B s'étendent entre le substrat 10 et le dispositif d'injection 18A, 18B correspondant.

35 En service, la pression de dépôt, c'est-à-dire la pression du ou des gaz dans l'enceinte où se réalise le plasma, et donc dans le réacteur 14, peut par exemple s'étendre entre

30 mtorr et quelques torrs.

Conjointement, le débit gazeux peut être asservi à une vanne de régulation de la vitesse de pompage et par exemple s'étendre de 0 à 1000 sccm ("standard cubic centimeter per minute").

A titre d'exemple non limitatif, il sera précisé ci-après que, s'agissant du dépôt d'une couche d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) à partir de silane ( $\text{SiH}_4$ ), de bons résultats ont été obtenus dans les conditions suivantes :

débit de  $\text{SiH}_4$  : 20 sccm  
débit de  $\text{O}_2$  : 100 sccm  
puissance micro-ondes : 400 watts  
fréquence micro-ondes : 2,45 gigahertz  
pression de dépôt : 100 mtorr

Avec de telles conditions, il est possible d'atteindre une vitesse de dépôt de l'ordre de 300 nm/mn.

Si désiré, il est possible également de mettre en oeuvre un système de gestion et d'injection des fluides précurseurs à vitesse de commutation élevée, pour permettre de changer rapidement la nature du produit déposé et/ou de faire varier l'indice de réfraction dans la couche formée.

La présente invention ne se limite d'ailleurs pas aux formes de réalisation et de mise en oeuvre décrites et représentées, mais englobe toute variante d'exécution.

En particulier, bien que, pour les raisons exposées, une excitation à des fréquences micro-ondes des décharges électriques nécessaires soit préférentielle, une excitation de ces décharges électriques dans la gamme des radiofréquences reste envisageable, par exemple à 13,56 mégahertz.

En effet, un tel mode d'excitation permet également un fonctionnement sans électrode, en post-décharge et en mode pulsé.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour le dépôt d'au moins une couche mince sur un substrat à deux faces, du genre suivant lequel on met en oeuvre un plasma en coopération avec lequel intervient au moins un fluide précurseur dont les produits de réaction dans le plasma donnent naissance au dépôt recherché, caractérisé en ce que, pour un traitement simultané des deux faces (11A, 11B) du substrat (10), on met en oeuvre deux plasmas (12A, 12B) distincts, l'un intervenant du côté d'une desdites faces (11A, 11B), l'autre intervenant du côté de l'autre de celles-ci.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, par un traitement du type dit "en post-décharge", on maintient le substrat (10) en dehors du milieu plasma.

3. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1, 2, caractérisé en ce que on met en oeuvre deux plasmas (12A, 12B) identiques.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, s'agissant du traitement d'un substrat (10) en matériau organique, on fait intervenir les plasmas (12A, 12B) en mode pulsé.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, s'agissant d'un substrat (10) se présentant sous forme d'un palet, on met en oeuvre, pour l'intervention du fluide précurseur, au moins un anneau (13A, 13'B, 13'B), qui, établi à distance du substrat (10), globalement parallèlement à celui-ci, est propre à la diffusion de ce fluide précurseur.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'excitation de la décharge électrique créant le plasma (12A, 12B) est faite à des fréquences micro-ondes.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'excitation de la décharge électrique créant le plasma (12A, 12B) est faite à des radiofréquences.

8. Réacteur pour le dépôt d'au moins une couche mince sur un substrat à deux faces, caractérisé en ce que, pour la

mise en oeuvre d'un procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 7, il comporte une enceinte de traitement (15) formée de deux demi-enceintes (15A, 15B) en forme de cloche, qui, alignées suivant un axe (A) commun, sont susceptibles d'être accolées de manière étanche l'une à l'autre par leur débouché, avec, à leur interface, un porte-substrat (16), et dont une (15B), au moins, est mobile, pour donner accès audit porte-substrat (16), avec, pour chaque demi-enceinte (15A, 15B), un dispositif d'injection (18A, 18B), pour l'intervention d'un plasma (12A, 12B), et un dispositif de diffusion (19A, 19B), pour celle d'au moins un fluide précurseur.

9. Réacteur suivant la revendication 8, caractérisé en ce que, la demi-enceinte (15B) mobile est montée coulissante sur des rails (30) parallèles à l'axe (A) suivant lequel elle est alignée avec l'autre demi-enceinte (15A).

10. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 8, 9, caractérisé en ce que l'autre demi-enceinte (15A) est fixe.

11. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que le porte-substrat (16) est porté par un écran d'isolation (31) inséré de manière étanche entre les deux demi-enceintes (15A, 15B), ledit écran d'isolation (31) présentant dans sa zone centrale une ouverture (32) à la faveur de laquelle intervient le porte-substrat (16).

12. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que le porte-substrat (16) s'étend verticalement.

13. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisé en ce que, pour chaque demi-enceinte (15A, 15B), le dispositif d'injection (18A, 18B) est formé par un tube disposé axialement.

14. Réacteur suivant la revendication 13, caractérisé en ce que, à son extrémité interne, le tube formant le dispositif d'injection (18A, 18B) est équipé d'un divergent (37).

15. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 13, 14, caractérisé en ce que, à l'extérieur de chaque demi-enceinte (15A, 15B), le tube formant le dispositif d'injection (18A, 18B) est entouré par un excitateur (41).

5 16. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 8 à 15, caractérisé en ce que, pour chaque demi-enceinte (15A, 15B), le dispositif de diffusion (19A, 19B) comporte au moins un anneau (13A, 13'A, 13B, 13'B) creux, qui, présentant de place en place des perçages (45), a son volume  
10 intérieur raccordé à une canalisation d'alimentation (46A, 46'A, 46B, 46'B) et est établi à distance du porte-substrat (16), parallèlement à celui-ci.

17. Réacteur suivant la revendication 16, caractérisé en ce que le dispositif de diffusion (19A, 19B) comporte,  
15 parallèlement les uns aux autres, au moins deux anneaux (13A, 13'A, 13B, 13'B).

FIG. 1

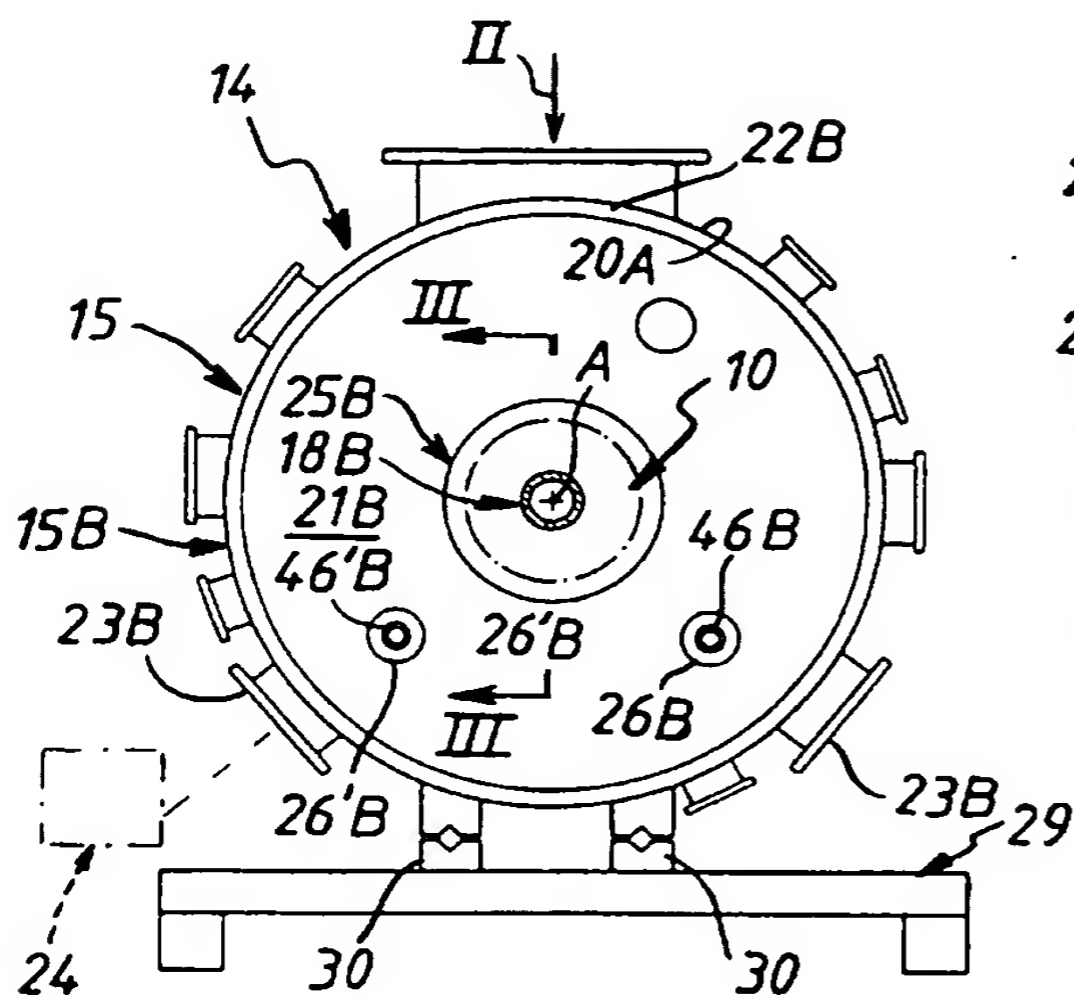


FIG. 2

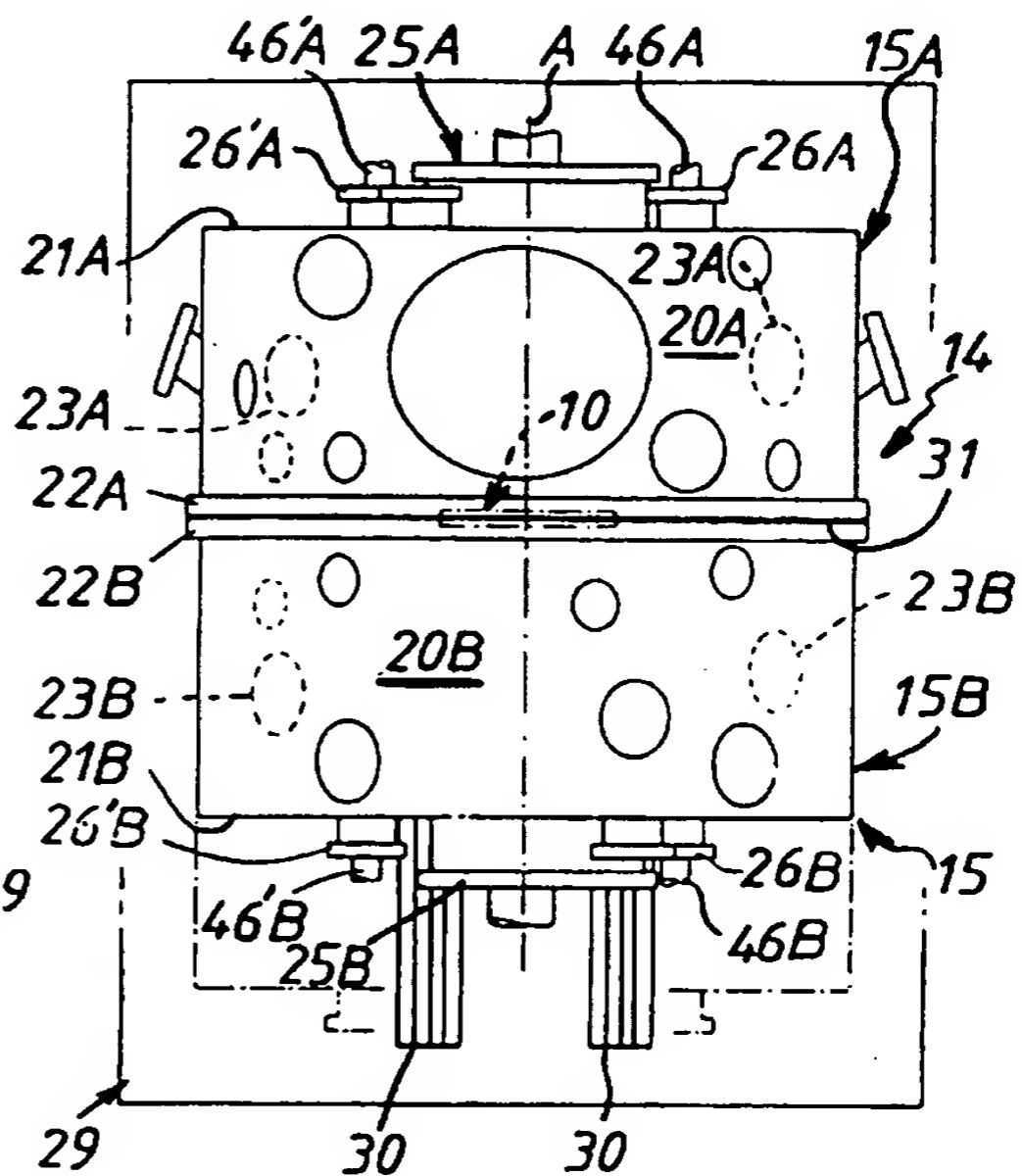
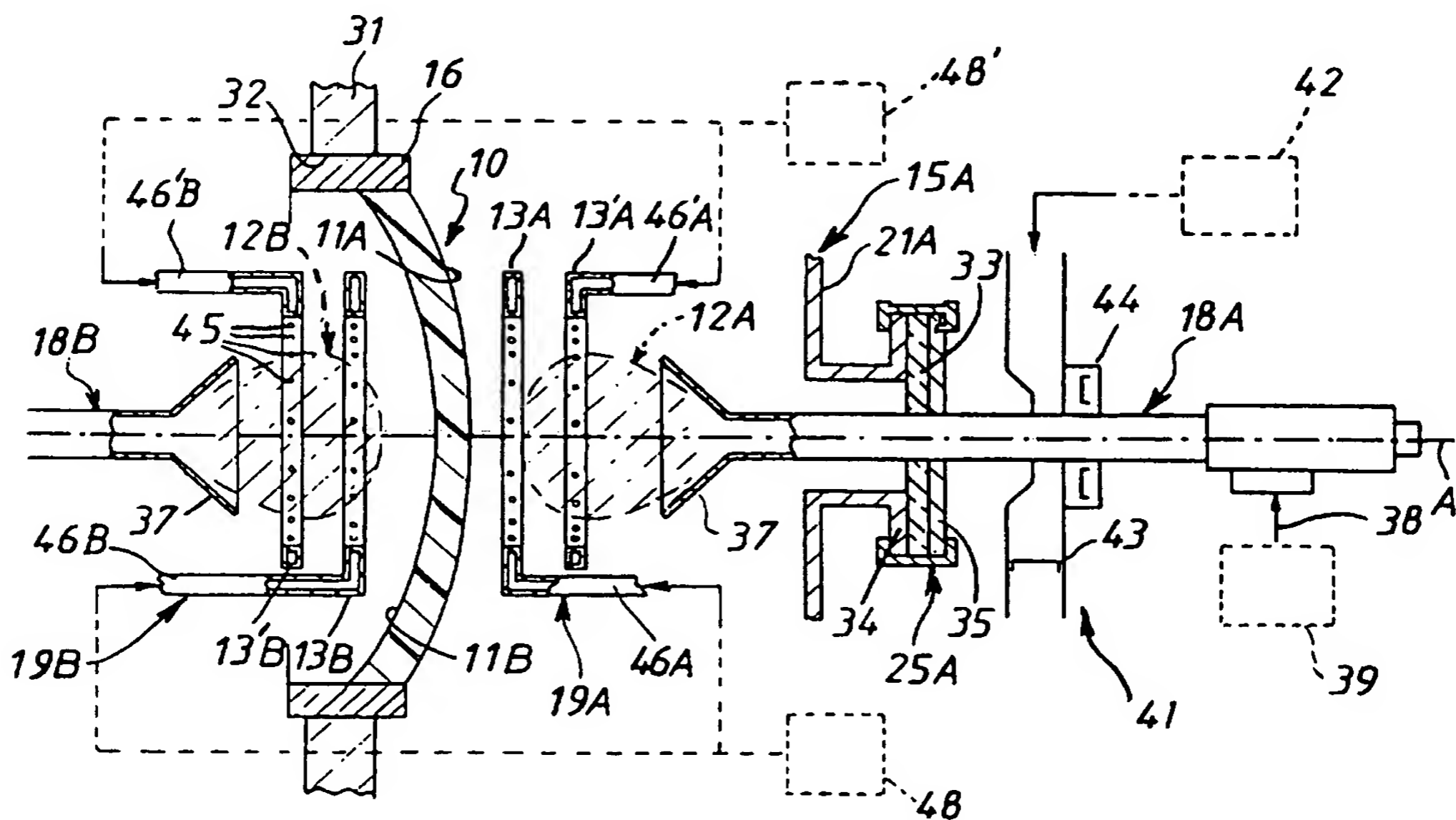


FIG. 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 96/00352A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C23C16/50 C23C16/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP,A,0 188 206 (IBM CORP.) 23 July 1986 see claim 1 ---	1,2,7 3-6,8-17
X  A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 647 (C-1283), 8 December 1994 & JP,A,06 248458 (HITACHI LTD), 6 September 1994, see abstract ---	1,3  2,4-17
X  A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 219 (C-506), 22 June 1988 & JP,A,63 014876 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 22 January 1988, see abstract ---	1  2-17
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 June 1996

Date of mailing of the international search report

21.06.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Ekhult, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 96/00352

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 110 (E-1329), 8 March 1993 & JP,A,04 293235 (KOKUSAI ELECTRIC CO LTD), 16 October 1992, see abstract ---	1-17
A	EP,A,0 359 264 (FUJITSU LTD) 21 March 1990 see page 15, line 19 - page 16, line 19; figures 19,20 ---	1-17
A	EP,A,0 563 748 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 6 October 1993 see page 3, line 37 - page 4, line 5 see page 7, line 55 - page 8, line 7; figures 7-9 ---	1-17
A	EP,A,0 502 385 (BALZERS HOCHVAKUUM) 9 September 1992 see column 8, line 19 - line 45 ---	1-17
A	IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, vol. 31, no. 10, NEW YORK, US, pages 314-317, XP000049075 ANONYMOUS: "High Rate Plasma Deposition System" see the whole document ---	1-17
P,X	WO,A,95 26427 (SCHOTT GLASWERKE ;ZEISS STIFTUNG (DE); HEMING MARTIN (DE); LANGE U) 5 October 1995 see claims 9,11 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 96/00352

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-188206	23-07-86	US-A- 4618477	21-10-86
		JP-C- 1831155	15-03-94
		JP-B- 3065892	15-10-91
		JP-A- 61164224	24-07-86
-----			
EP-A-0359264	21-03-90	JP-A- 2217475	30-08-90
		JP-A- 2080570	20-03-90
		JP-B- 6089453	09-11-94
		DE-D- 68915088	09-06-94
		DE-T- 68915088	18-08-94
		KR-B- 9403787	03-05-94
		US-A- 5522343	04-06-96
		US-A- 5122431	16-06-92
		US-A- 5447816	05-09-95
		JP-A- 3010075	17-01-91
-----			
EP-A-0563748	06-10-93	JP-A- 6013335	21-01-94
		US-A- 5328737	12-07-94
-----			
EP-A-0502385	09-09-92	DE-D- 59202577	27-07-95
		US-A- 5211759	18-05-93
-----			
WO-A-9526427	05-10-95	NONE	
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No  
PCT/FR 96/00352

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 C23C16/50 C23C16/44

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X A	EP,A,0 188 206 (IBM CORP.) 23 Juillet 1986 voir revendication 1 ---	1,2,7 3-6,8-17
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 647 (C-1283), 8 Décembre 1994 & JP,A,06 248458 (HITACHI LTD), 6 Septembre 1994, voir abrégé ---	1,3
A		2,4-17
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 219 (C-506), 22 Juin 1988 & JP,A,63 014876 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 22 Janvier 1988, voir abrégé ---	1
A		2-17
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention.
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 Juin 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21.06.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ekhult, H

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 96/00352

C.(note) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 110 (E-1329), 8 Mars 1993 & JP,A,04 293235 (KOKUSAI ELECTRIC CO LTD), 16 Octobre 1992, voir abrégé ---	1-17
A	EP,A,0 359 264 (FUJITSU LTD) 21 Mars 1990 voir page 15, ligne 19 - page 16, ligne 19; figures 19,20 ---	1-17
A	EP,A,0 563 748 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 6 Octobre 1993 voir page 3, ligne 37 - page 4, ligne 5 voir page 7, ligne 55 - page 8, ligne 7; figures 7-9 ---	1-17
A	EP,A,0 502 385 (BALZERS HOCHVAKUUM) 9 Septembre 1992 voir colonne 8, ligne 19 - ligne 45 ---	1-17
A	IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, vol. 31, no. 10, NEW YORK, US, pages 314-317, XP000049075 ANONYMOUS: "High Rate Plasma Deposition System" voir le document en entier ---	1-17
P,X	WO,A,95 26427 (SCHOTT GLASWERKE ;ZEISS STIFTUNG (DE); HEMING MARTIN (DE); LANGE U) 5 Octobre 1995 voir revendications 9,11 -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux ...mbres de familles de brevets

Dem: internationale No  
PCT/FR 96/00352

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-188206	23-07-86	US-A- 4618477 JP-C- 1831155 JP-B- 3065892 JP-A- 61164224	21-10-86 15-03-94 15-10-91 24-07-86
EP-A-0359264	21-03-90	JP-A- 2217475 JP-A- 2080570 JP-B- 6089453 DE-D- 68915088 DE-T- 68915088 KR-B- 9403787 US-A- 5522343 US-A- 5122431 US-A- 5447816 JP-A- 3010075	30-08-90 20-03-90 09-11-94 09-06-94 18-08-94 03-05-94 04-06-96 16-06-92 05-09-95 17-01-91
EP-A-0563748	06-10-93	JP-A- 6013335 US-A- 5328737	21-01-94 12-07-94
EP-A-0502385	09-09-92	DE-D- 59202577 US-A- 5211759	27-07-95 18-05-93
WO-A-9526427	05-10-95	AUCUN	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**